



(19)

## CH PATENTSCHRIFT

A5

(11)

569 405

s

- (21) Gesuchsnummer: 10359/72  
(61) Zusatz zu:  
(62) Teilgesuch von:  
(22) Anmeldungsdatum: 11. 7. 1972, 18 h  
(33)(22)(31) Priorität:

Patent erteilt: 15. 10. 1975

(45) Patentschrift veröffentlicht: 28. 11. 1975

---

(54) Titel: **Mittel zur Bekämpfung von Metallmangelercheinungen  
in biologischen Systemen**

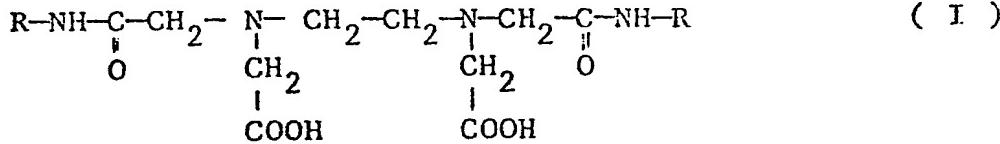
(73) Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel

(74) Vertreter:

(72) Erfinder: Dr. Joachim Dazzi, Riehen

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Bekämpfung von Metallmänglerscheinungen in biologischen Systemen, das als Wirkstoff mindestens ein Schwermetall-

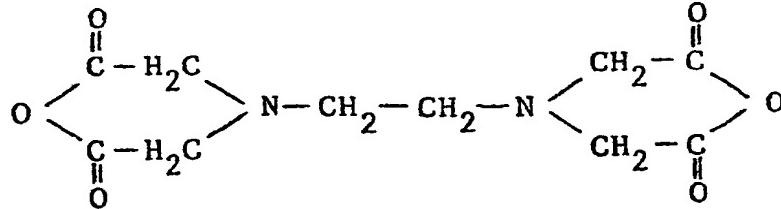


worin R den Phenyl- oder Naphthylrest, welche durch Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Cyano, Thiocyanato, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Sulfo, gegebenenfalls mono- oder dialkyliertes oder mono- oder diphenyliertes Sulfamoyl, das auch eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  tragen kann, Alkylsulfonyl und/oder Phenyoxy sulfonyl substituiert sein können, oder R den Pyridin- oder Chinolinrest, welche durch Halogen, Hydroxy, Alkyl und/oder Carbamoyl substituiert sein können, bedeutet, in Kombination mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder Verteilungsmittel enthält, sowie die Verwendung dieses Mittels.

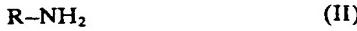
In Formel I können Alkylreste niedere Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette, also Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-Reste sowie den n-Pentyl- und Hexyl-Rest und deren Isomere bedeuten. Die genannten Reste können auch den Alkylteil von Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, alkylierten Sulfamoyl-, N-Carboxyalkyl-carbamoyl-, Alkylsulfonyl- oder Alkoxy sulfonyl-Resten bilden. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste können als halogenierte Reste ein- oder mehrfach durch Fluor, Chlor, Brom, Jod substituiert sein; bevorzugt ist der Trifluormethylrest. Als Acylreste sind in erster Linie Alkanoylreste wie der Acetyl- oder Propionylrest oder ein durch Hydroxy und Carboxyl substituierter Benzoylrest zu nennen. Acyloxy- bzw. Acylaminoreste weisen vorzugsweise ebenfalls diese Substituenten auf. Halogen kann Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein. Ein Sulfamoylrest kann auch durch die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$

substituiert sein.

Chelatbildner sind bereits bekannt und haben auf vielen kommerziellen Gebieten Verwendung gefunden. Der Chelatbildner mit der weitesten Anwendung ist Äthylen-diamin-



mit 2 Äquivalenten eines Amins der Formel II



in der R die unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einer inerten Gasatmosphäre und in Gegenwart von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Es kommen z. B. folgende in Betracht: aliphatische, aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Chlorbenzol, Chloroform, Methylenchlorid, Äthylenchlorid; Äther und ätherartige Verbindungen, wie Dialkyläther, Äthylenglykolmono- oder -dialkyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan; Alkanole, wie Methanol, Äthanol n-Propanol, Iso-propanol; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon; Nitrile,

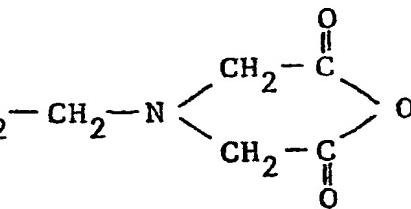
chelat eines Äthylen diamin-tetraessigsäure-Derivates entsprechend der Formel I

tetraessigsäure. Es ist bereits bekannt, dass Metallchelate von Äthylen diamintetraessigsäure EDTA sowie von anderen Chelatbildnern zur Korrektur von Metallmänglerscheinungen verwendet werden, die bei Pflanzen und Säugetieren auftreten. Beispielsweise wird das Eisenchelat der Äthylen diamintetraessigsäure zur Behandlung von Eisenmangelkrankheit verwendet, die bei auf saurem Boden wachsenden Citrusgewächsen auftritt. Man weiß jedoch, dass dieses Chelat in neutraler und schwach alkalischer Lösung instabil ist, wobei eine Zersetzung auftritt, die Eisen(III)hydroxid und ein lösliches Salz der Äthylen diamintetraessigsäure ergibt. Dieses Chelat kann demzufolge zur Korrektur von Metallmänglerscheinungen, die bei auf alkalischem Boden wachsenden Pflanzen auftreten, nicht mit viel Erfolg verwendet werden.

In letzter Zeit sind die Eisenchelate der Hydroxyäthylen diamintriessigsäure und von bestimmten Äthylen-bis-( $\alpha$ -imino-o-hydroxyphenylessigsäuren) ebenfalls für die Pflanzennährung vorgeschlagen worden. Diese Chelate sind etwas wirksamer als die Chelate der Äthylen diamintetraessigsäure, besitzen jedoch nicht die erwünschte Stabilität über einen weiten pH-Bereich. (Brit. P. 832 989).

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Chelatbildner, die zur Komplexbildung mit Metallionen, insbesondere Eisen(III)-ionen, fähig sind und in einem weiten pH-Bereich stabil bleiben. Sie eignen sich somit für die Korrektur von Metallmänglerscheinungen, die sowohl bei Pflanzen auf sauren wie auch auf alkalischen Böden auftreten. Sie eignen sich auch zum Einsatz auf anderen Gebieten, für die Chelatbildner bereits verwendet werden sind, beispielsweise für die analytische Chemie.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können erhalten werden, indem man das Anhydrid der Äthylen diamintetraessigsäure



wie Acetonitril oder 2-Methoxypropionitril; N,N-dialkylierte Amide, wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid, Tetramethylharnstoff; sowie Gemische dieser Lösungsmittel untereinander. Sofern das verwendete Amin oder ein Salz davon im Wasser löslich ist, lässt sich bei niedriger Temperatur, bevorzugt unter 10°C, auch Wasser als Reaktionsmedium einsetzen.

Die Reaktion kann entweder so durchgeführt werden, dass man

a) das Anhydrid der EDTA bei Rückflusstemperatur in Lösung bringt und das Amin, ebenfalls in Lösung, dazugibt oder

b) beide Reaktionspartner in dem jeweiligen Lösungsmittel suspendiert und unter starkem Rühren bis zur Rückflusstemperatur aufheizt, oder bevorzugt

c) das Amin in Lösung bringt und das gelöste Anhydrid der EDTA bei Rückflusstemperatur zutropfen lässt.

Die Endprodukte sind kristallin und können leicht isoliert werden. Sie können getrocknet oder noch feucht zu dem entsprechenden Metallchelat umgesetzt werden. Diese Umsetzung erfolgt mit einer Schwermetallverbindung, vorzugsweise Eisen(III)chlorid, in Gegenwart von Wasser oder Alkanolen, wie Methanol oder Äthanol und Alkalimetallhydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder von Ammoniumhydroxid.

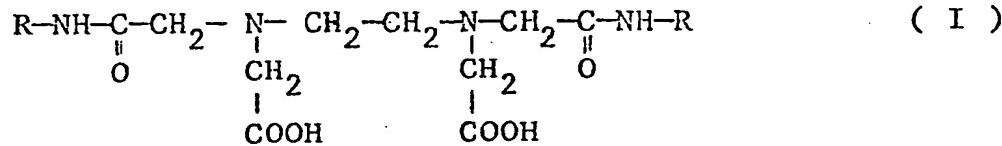
Durch Messungen wurde festgestellt, dass diese Komplexe über einen weiten pH-Bereich, insbesondere bis pH 10 beständig sind. Sie können daher mit ausgezeichnetem Erfolg auch in alkalischen Böden eingesetzt werden, während die schon lange bekannten Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure nur in sauren Böden Anwendung finden, da sie sich in neutralen oder schwach alkalischen Böden zersetzen.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I wird durch die folgenden Beispiele erläutert. Teile bedeuten darin Gewichtsteile, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Weitere Verbindungen der Formel I, die nach den beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, sind in der sich an die Beispiele anschliessenden Tabelle aufgeführt. Die Charakterisierung einiger Verbindungen in Form ihrer Alkalisalze hat vorwiegend praktische Gründe, indem die Komplexbildung mit dem mehrwertigen Metallkation, wie oben angegeben, in der Regel aus der Alkalischsalz-Form heraus erfolgt. Verbindungen mit aciden Gruppen werden in einigen Fällen in mehreren Formen, als Säuren, als saure Salze oder als neutrale Salze, charakterisiert.

### Beispiel 1

Unter Stickstoffatmosphäre werden 200,2 g 2-Aminophenol und 1,8 Liter Acetonitril unter Rühren innerhalb von 10 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. In die entstandene Lösung gibt man bei der gleichen Temperatur während 30–40 Minuten 232 g 1,2-Bis-[2,6-dioxomorpholinyl-(4)]-äthan, heiß gelöst in 5,6 Liter Acetonitril, und erhält bereits nach 2–3 Minuten ein kristallines Produkt. Man röhrt noch 16 Stunden unter Rückfluss weiter und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Die Kristalle werden abfiltriert, mit ca. 200 ml Acetonitril gewaschen und bei 80° getrocknet. Ausbeute 95% der Theorie. Das erhaltene N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-acetanilido)-1,2-diamino-



erhalten, in der R die folgenden Bedeutungen hat:

äthan der Formel I ( $R = 2\text{-Hydroxyphenyl}$ ) schmilzt bei  $207\text{--}208^\circ$  unter Zersetzung.

## Beispiel 2

- 5 In einem 750 ml Sulfierkolben wird ein Gemisch, bestehend aus 20,5 g 1,2-Bis-[2,6-dioxomorpholinyl-(4)]-äthan (Anhydrid der EDTA), 23 g 2-Amino-4-chlorphenol und 300 ml Isopropanol, während 1,5 Stunden sehr schnell gerührt. Nach dem Abkühlen werden bei 20°

10 40,9 g (= 94 % der Theorie) N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-5-chlor-acetanilido)-1,2-diaminoäthan isoliert, Smp. 237–238°.

### Beispiel 3

- 15 45 g N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-5-chloroacetanilido)-1,2-diamino-äthan (erhalten nach dem in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Verfahren) werden in 160 ml Äthanol aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren 14,4 g Eisen(III)chlorid in 80 ml Äthanol und

20 anschliessend langsam 14,4 g Natriumhydroxid in 150 ml Äthanol. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf 40°. Man lässt noch zwei Stunden weiterröhren, dampft dann das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand 24 Stunden bei 80°/12 mm.

25 Das entstandene Mononatriumsalz des N,N'-Bis-(carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-5-chloro-acetanilido)-1,2-diamino-äthan-Eisen(III)-Komplexes zersetzt sich ab 200° und ergibt folgende Analysenwerte:

Ber.: C 32,6 H 2,7 N 6,9 Na 11,3 Cl 21,9 Fe 6,9%  
 Gef.: C 33,2 H 3,1 N 6,9 Na 10,7 Cl 21,1 Fe 7,1%

30

#### Beispiel 4

In einem Becherglas werden 19 g 2-Aminophenol-4-sulfosäure in 50 ml 2nNaOH bei 0° gelöst und schnell ge-  
 führt. Unter Eiskühlung werden 12,8 g 1,2-Bis-[2,6-dioxo-morpholinyl-(4)]-äthan im Zeitraum von 2 Minuten einge-tragen. Dabei fällt der pH-Wert schnell von 6,3 auf 4,8 und bleibt während der darauffolgenden Reaktionszeit bei pH 4 konstant. Aus dem Reaktionsgemisch werden 34 g des Na-Salzes von N,N'-Bis-(Carboxymethyl)-N,N'-bis-(2-hydroxy-phenyl-5-sulfosäure)-1,2-diaminoäthan erhalten (R = 2-hydroxyphenylsulfonsaures Natrium), Smp. 240–242° (Zer-setzung). [Verb. 43].

Nach dem in den Beispielen 1, 2 und 4 beschriebenen Verfahren wurden noch weitere Verbindungen der Formel I:

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
1		239–240
2		203–205
3		284–285
4		268–269 <sup>25</sup> 15
5		264–265 <sup>30</sup> 16
6		204–206 <sup>40</sup> 17
7		249–250 <sup>45</sup> 18
8		206–207 <sup>50</sup> 19
9		216–217 <sup>55</sup> 20
10		226–228 <sup>60</sup> 21
11		236 <sup>65</sup> 22

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
12		190–191
13		205–206
14		192–193
15		153–154
16		235–237
17		235–236
18		237–238
19		254–255
20		200–201
21		204–205
22		210–214

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:	Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
23		250–251 <sup>5</sup>	33		218–219
24		213–215 <sup>10</sup>	34		155–158
25		204–205 <sup>15</sup>	35		229–230
26		211–213 <sup>25</sup>	36		232
27		280–282 <sup>30</sup>	37		230
28		258–259 <sup>40</sup>	38		209
29		190–192 <sup>45</sup>	39		238
30		243–245 <sup>55</sup>	41		205
31		185–187 <sup>60</sup>	42		216
32		181–182 <sup>65</sup>	43		310

BEST AVAILABLE COPY

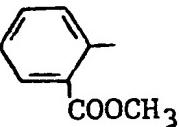
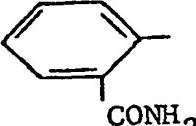
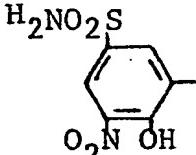
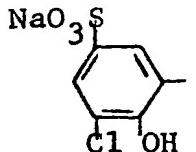
569 405

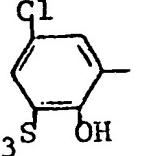
9

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
44		271 Di-Na-Salz
45		224
46		290–292 20
47		271–273 30
48		196–198 35
49		241–242 40
50		>300 Tetra-Na-Salz
51		>300 Tetra-K-Salz
52		223–225 60
53		168–170

10

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
5		280–282
10		Tetra-Na-Salz
15		263–265
20		234–235
25		240–242
30		Tetra-Na-Salz
35		153–155
40		144–146
45		150
50		Tetra-Na-Salz
55		245–246
60		>300
62		Tetra-Na-Salz
65		>300

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
63		197–198
64		199–200
65		216–218
66		>300

Verbindungen Nr.:	R	Schmelzpunkt:
67		>300
68		230–234
	Versuche zur Chlorose-Bekämpfung	
15	a) 10–14 Tage alte Tomaten- und Haferpflanzen mit deutlichen durch $\text{Fe}^{++}$ -freie Nährlösung hervorgerufenen Chlorosesymptomen werden in eine Nährlösung nach Hewitt* eingestellt, die das Eisenchelat in Konzentrationen von 10 und 1 mg Eisen per Liter enthält. Durch eine Pufferlösung wird der pH auf 7, 5–8 stabilisiert. Nach 14 Tagen wird der Versuch ausgewertet.	
20	Das als Vergleich mitgeführte Handelsprodukt Na/Fe-Diäthylentriaminpentaessigsäure (= Sequestren 330 Fe) bewirkte gegenüber den Eisenchelaten vorliegender Erfindung geringe Farbänderung der Blätter von gelb nach grün.	
25	* E.K. Hewitt («Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition», Techn. Comm. No. 22 Commonwealth Bureau of Horticulture and Plantation crops, East-Malling, 1966).	

Verb. Nr.	Hafer 10 ppm	1 ppm	Tomate 10 ppm	1 ppm	Verb. Nr.	Hafer 10 ppm	1 ppm	Tomate 10 ppm	1 ppm
Beispiel 1	++	++	++	++	17	+	+	++	+
1	++	++	++	++	18	+	+	++	+
2	++	++	++	+	29	++	+	++	++
33	++	++	++	++	30	+	0	+	+
3	++	++	++	++	31	++	+	++	+
Beispiel 2	++	+	++	+	32	++	+	++	++
4	++	+	++	++	36	++	++	++	++
8	++	++	+	+	37	++	++	++	+
9	++	++	++	+	38	++	++	++	++
35	++	++	++	++	39	++	++	++	++
34	++	+	++	++	40	++	++	++	++
5	+	0	++	++	41	++	++	++	++
10	++	+	++	+	42	++	++	++	++
6	++	+	++	++	11	++	+	++	++
7	++	0	++	++	22	++	++	++	++
13	++	+	++	++	43	++	++	++	++
14	+	+	++	+	44	++	+	++	+
15	++	++	++	++	50				
19	++	+	++	++	26	++	+	++	+
20	++	0	++	++	45				
21	++	++	++	++	28	++	++	++	+
16	++	+	++	++	Sequestren				
23	++	+	++	++	330 Fe®	++	0	++	0
24	++	+	++	+					
27	+	0	++	+					

## Erläuterung:

- ++ = Blätter tiefgrün
- + = Blätter hellgrün
- 0 = Blätter gelb (Chlorose)

b) Sojapflanzen werden in Quarsand angekeimt und dann in spezielle alkalische Erde ( $\text{pH} = 7,8$  in Wasser) gepflanzt. Wenn die obersten Blätter starke Chlorosesymptome zeigen, werden die reinen Eisenchelate in fester Form mit der ober-

sten Erdschicht vermischt und durch Wässern verteilt. Die Konzentrationen liegen bei 1 und 0,3 mg Eisen pro Topf, der drei Pflanzen enthält. Nach 14 Tagen wird die Blattfärbung bonitiert:

Verbindung Nummer	Konzentration Fe 1 mg	0,3 mg
3	++	+
5	++	+
6	++	+
16	++	+
17	++	+
18	++	+
33	++	++
37	++	+
40	++	+
11	++	++
22	++	+
43	++	+
44	++	+
45	++	+
Sequestren 330 Fe®	+	0

++ = Blätter tiefgrün

+ = Blätter hellgrün

0 = Blätter gelb (Chlorose)

Die Herstellung erfundungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispersions- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

#### feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate;

in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver (wettable powder), Pasten;

flüssige Aufarbeitungsformen:

#### Lösungen.

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel, Granulate) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgrits, Ataclay, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminumsulfate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindemehl, Holzmehl, Nusschalenmehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle usw., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Die Korngrösse der Trägerstoffe beträgt für Stäubemittel zweckmässig bis ca. 0,1 mm, für Streumittel ca. 0,075 bis 0,2 mm und für Granulate 0,2 mm oder mehr.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den festen Aufarbeitungsformen betragen 0,5 bis 80%.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionenaktive und kationenaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten. Als Klebemittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage: Olein-Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5–15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8–9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ligninsulfosäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze,

Polyäthenglykoläther (Carbowax), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5–20 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8–18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d. h. Spritzpulver (wettable powder) und Pasten, stellen Mittel dar, die mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen und Antischaummitteln. Die Wirkstoffkonzentration in diesen Mitteln beträgt 5–80%.

Die Spritzpulver (wettable powder) und Pasten werden erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen

ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und sulfonierte Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

Naphthalinsulfosäuren mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfosäure, weiter Alkyaryl sulfonate. Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutynaphthalinsulfosäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatiertes Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole und Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, das Natriumsalz von Oleylmethyltaurid, diteriäre Acetylen-glykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Silicone in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Körngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet.

Zur Herstellung von Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorgehenden Abschnitten aufgeführt wurden, und Wasser verwendet.

Ferner können die erfundungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen, Wasser oder Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser gelöst. Die Lösungen sollen die Wirkstoffe in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 20% enthalten. Diese Lösungen können mit Hilfe von Spritzen (Spray) aufgebracht werden.

Den beschriebenen erfundungsgemässen Mitteln lassen sich andere biozide Wirkstoffe oder Mittel beimischen. So können die neuen Mittel außer den genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I zum Beispiel Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematotizide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten. Die erfundungsgemässen Mittel können ferner noch Pflanzendünger, andere Spurenelemente, usw. enthalten.

Im folgenden werden Aufarbeitungsformen der neuen Wirkstoffe beschrieben. Teile bedeuten Gewichtsteile.

#### Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 50%igen, b) 25%igen und c) 10%igen Spritzpulvers werden die folgenden Bestandteile verwendet:

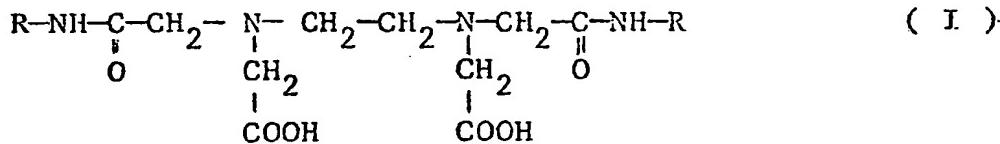
- a) 50 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der in Beispiel 2 genannten Verbindung,
- 5 Teile Natriumdibutynaphthylsulfonat,

- 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,  
20 Teile Kaolin,  
22 Teile Champagne-Kreide;

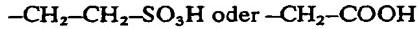
b) 25 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der Verbindung Nr. 1,  
5 Teile Oleylmethyltaurid-Na-Salz,  
2,5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,  
0,5 Teile Carboxymethylcellulose,  
5 Teile neutrales Kalium-Aluminium-Silikat,  
62 Teile Kaolin;

c) 10 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes der Verbindung Nr. 3,  
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,  
5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,  
82 Teile Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird mit den Trägerstoffen (Kaolin und Kreide) vermischt und anschliessend vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch



worin R den Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet, welcher durch Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Cyano, Thiocyanato, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Acyl, Acylamino, Acyloxy, Sulfo, gegebenenfalls mono- oder dialkyliertes oder mono- oder diphenyliertes Sulfamoyl, das auch eine Gruppe



tragen kann, Alkoxy sulfonyl, und/oder Phenoxy sulfonyl substituiert sein kann, oder worin R den Pyridin- oder Chinolinrest bedeutet, welcher durch Halogen, Hydroxy, Alkyl, und/oder Carbamoyl substituiert sein kann, in Kombination mit einem geeigneten Trägerstoff und/oder Verteilungsmittel enthält.

### Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

**Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Wirkstoffkonzentration erhalten werden.**

## Paste

5 Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- 45 Teile Mononatriumsalz des Eisen(III)-Komplexes  
der Verbindung Nr. 34,  
5 Teile Natriumaluminiumsilikat,  
14 Teile Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,  
1 Teil Oleypolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,  
2 Teile Spindelöl,  
10 Teile Polyäthylenglykol,  
23 Teile Wasser.  
Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagsstoffen in dazu ge-

15 Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermisch und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

- PATENTANSPRUCH I**

Mittel zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen  
in biologischen Systemen, dadurch gekennzeichnet, dass es  
als Wirkstoff mindestens ein Schwermetallchelat eines Äthy-  
lendiamintetraessigsäure-Derivats der Formel I

## PATENTANSPRUCH I

Mittel zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen in biologischen Systemen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff mindestens ein Schwermetallchelat eines Äthylenlendiamintetraessigsäure-Derivats der Formel I

#### **UNTERANSPRUCH 1**

Mittel gemäss Patentanspruch I zur Bekämpfung von

- 35 Eisenchloro in Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff mindestens ein Eisen(III)chelat eines Äthylendiamintetraessigsäure-Derivats der Formel I enthält.

## PATENTANSPRUCH II

- 40 Die Verwendung des Mittels gemäss Patentanspruch I  
zur Bekämpfung von Metallmangelerscheinungen in biologi-  
schen Systemen.

## UNTERANSPRUCH 2

- Die Verwendung gemäss Patentanspruch II des Mittels  
45 gemäss Unteranspruch 1 zur Bekämpfung von Eisenchlorose  
in Nutzpflanzen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**